

# METHOD AND DEVICE FOR CLEANING SUBSTRATE

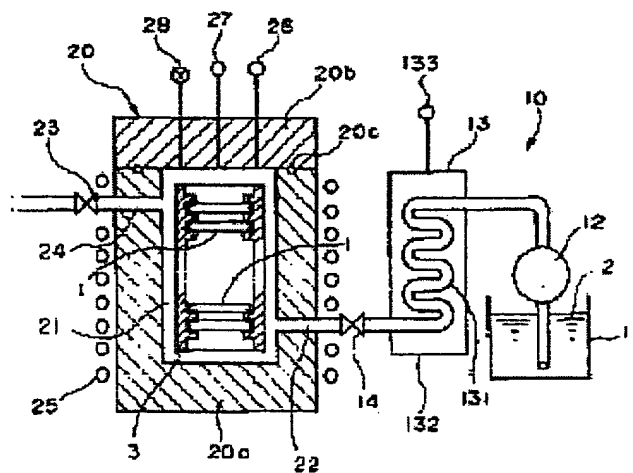
Patent number: JP11274132  
 Publication date: 1999-10-08  
 Inventor: KOJIMA KENICHI; YATSUNO KOMEI  
 Applicant: PLASMA SYSTEM CORP  
 Classification:  
 - international: *B08B3/04; C23G1/00; C23G3/00; H01L21/304; B08B3/04; C23G1/00; C23G3/00; H01L21/02; (IPC1-7): H01L21/304; B08B3/04; C23G1/00; C23G3/00*  
 - european:  
 Application number: JP19980072708 19980320  
 Priority number(s): JP19980072708 19980320

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP11274132

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To securely and efficiently remove the organism of resist on a substrate without using organic solvent and the like and without damaging an inorganic substrate element, by cleaning the substrate to which an organism is adhered by means of water (supercritical water) in a supercritical state. **SOLUTION:** Substrates 1... to which resist films are adhered are set in a holder 3. The holder 3 holds the substrates 1... by detaching them in a shelf- form and supercritical water freely circulates between the intervals. The holder 3 holding the substrates 1... is inserted into a cleaning room 21 and the cleaning room 21 is closely and hermetically sealed with pressure tightness by a cover member 20b. Then, supercritical water is generated in a thin pipe 131 with a water supply tank 11, a high pressure pump 12 and a heat exchanger 13. A flow rate adjusting valve 14 is opened and supercritical water is circulated in the cleaning room 21. When the holder 3 is taken out after cleaning is executed for prescribed time, the substrates 1... from which the resist films are removed in a state where they are held by the holder 3 are obtained.



**Family list**

**1** family member for:

**JP11274132**

Derived from 1 application.

**BEST AVAILABLE COPY**

Back to JP11274132

**1 METHOD AND DEVICE FOR CLEANING SUBSTRATE**

Publication info: **JP11274132 A** - 1999-10-08

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-274132

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
 H 0 1 L 21/304  
 B 0 8 B 3/04  
 C 2 3 G 1/00  
 3/00

識別記号  
 6 4 8

F I  
 H 0 1 L 21/304 6 4 8 G  
 B 0 8 B 3/04 Z  
 C 2 3 G 1/00  
 3/00 Z

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-72708

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月20日

(71) 出願人 000136778

株式会社プラズマシステム  
 東京都国立市谷保992

(72) 発明者 小島 健一

東京都国立市谷保992 株式会社プラズマ  
 システム内

(72) 発明者 八野 耕明

東京都国立市谷保992 株式会社プラズマ  
 システム内

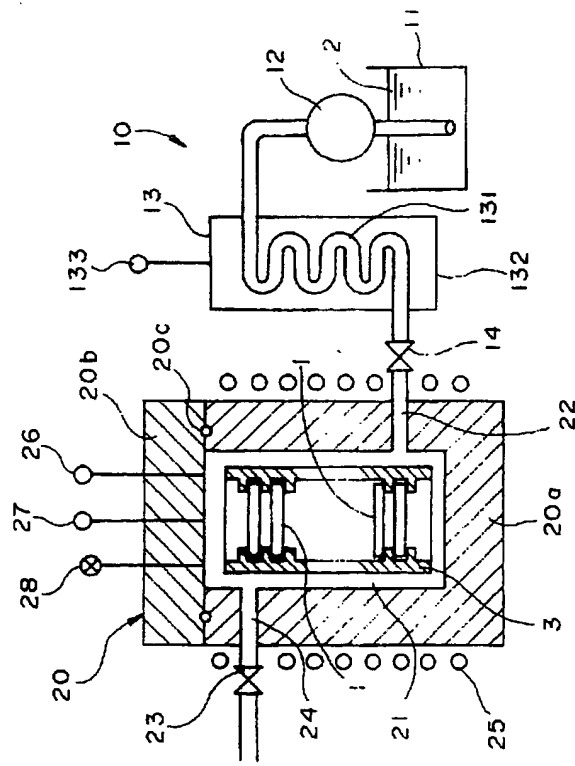
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外1名)

(54) 【発明の名称】 基板の洗浄方法及び洗浄装置

(57) 【要約】

【課題】 基板に付着したフォトリソ膜等の有機物を洗浄除去するに際して、有機溶剤等を使用せず、無機質の基板要素に損傷を与えることなく、確実かつ効率的に除去することができる洗浄方法及び洗浄装置を得る。

【解決手段】 超臨界水発生器10と洗浄器20とからなる基板洗浄装置の洗浄室21内に基板1…を挿填し、超臨界水発生器10で生成した超臨界状態の水で基板1…を洗浄する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板に付着した有機物を除去するに際して、この基板を超臨界状態の水で洗浄することを特徴とする基板の洗浄方法。

【請求項2】 前記の基板が、シリコン、ガラス、セラミクス、又は表面に無機物の薄膜が形成されたシリコン、ガラス又はセラミクスからなることを特徴とする請求項1に記載の基板の洗浄方法。

【請求項3】 前記の有機物がフォトリソ膜であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の基板の洗浄方法。

【請求項4】 前記の基板を、酸化性物質又は水の超臨界条件において酸化性物質を生成する物質の存在下に超臨界状態の水で洗浄することを特徴とする請求項1～請求項3の何れかに記載の基板の洗浄方法。

【請求項5】 基板に付着した有機物を除去する洗浄装置であって、超臨界状態の水を生成する超臨界水発生器と、この超臨界水発生器により得られた超臨界水で前記の基板を洗浄する洗浄器とを有し、前記の超臨界水発生器が、水を超臨界圧に加圧する加圧器と水を超臨界温度に加熱する加熱器とを有し、前記の洗浄器が、前記基板を出し入れ自由に挿填し得る洗浄室と、この洗浄室に前記の超臨界水を導入する導入口と、洗浄室から排出弁を介して流体を排出する排出口とを有するものであることを特徴とする基板の洗浄装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は基板上の有機物を洗浄除去する方法及び装置に関するものであり、特に超臨界水を用いて、基板上のフォトリソ膜等の有機物を洗浄除去する方法及び装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】集積回路や液晶基板を含む半導体装置の製造に際しては、電極や回路等の基板要素を形成するためにフォトリソグラフィ技術が多用される。フォトリソグラフィ技術は基板をフォトリソ膜（以下、「レジスト膜」という）で被覆し、露光現像処理によりパターンを形成する工程を含むので、工程を重ねるごとに前回のレジスト膜を除去する必要がある。

【0003】基板からレジスト膜を除去する従来の方法は、例えば極性の大きいヒドラジン等の有機溶媒を用いて有機物であるレジスト膜を溶解し、その後多量の有機溶媒を用いて基板を洗浄するというものであった。しかしこの方法は多量の有機溶媒を必要とし排液処理や環境に与える影響が問題となるので、近年、プラズマ状に活性化された酸素を含むガスと接触させてレジスト膜を除去する方法がプラズマアッシング法として広く採用されるようになってきた。この場合、レジスト膜は活性化された酸素によって燃焼し、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NO}_2$

等に転化するので廃液処理等の問題は回避される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし基板上の回路の微細化が進み回路薄膜が細く薄くなるに伴って、前記のプラズマアッシング法を用いたときに生じる、いわゆるプラズマダメージと呼ばれる回路パターンの劣化が問題とされるようになってきた。また、イオンビーム打込み処理等、レジスト膜を除去する前の処理によっては、レジスト膜内への不純物の侵入やレジスト膜表面の変質のため、プラズマアッシング法によってはレジスト膜や不純物を十分に除去できないという問題も生じてきた。本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、従ってその目的は、有機溶剤等を使用せず、無機物の基板要素に損傷を与えることなく、確実かつ効率的に基板上のレジスト等の有機物を除去する洗浄方法及び洗浄装置を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明は、有機物が付着した基板を超臨界状態の水（以下、「超臨界水」という）で洗浄する基板の洗浄方法を提供する。前記の基板は、シリコン、ガラス、セラミクス、又は表面に無機物の薄膜が形成されたシリコン、ガラス又はセラミクスからなることが好ましい。前記の有機物は、レジスト膜であることが好ましい。また前記の基板は、酸化性物質又は水の超臨界条件において酸化性物質を生成する物質の存在下に超臨界水で洗浄してもよい。本発明はまた、基板に付着した有機物を除去する洗浄装置であって、超臨界水を生成する超臨界水発生器と、この超臨界水発生器により得られた超臨界水で前記の基板を洗浄する洗浄器とを有し、前記の超臨界水発生器が、水を超臨界圧に加圧する加圧器と水を超臨界温度に加熱する加熱器とを有し、前記の洗浄器が、前記基板を出し入れ自由に挿填し得る洗浄室と、この洗浄室に前記の超臨界水を導入する導入口と、洗浄室から排出弁を介して流体を排出する排出口とを有するものである基板の洗浄装置を提供する。ここで「超臨界水」とは、水の臨界圧以上の圧力、及び水の臨界温度以上の温度にもたらされた水を意味する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を実施例により図面を用いて説明する。図1は本発明の好ましい基板洗浄装置（以下、「本装置」という）の概要を示している。図1に示す本装置は、基板1…に付着した有機物を除去する装置であって、超臨界水を生成する超臨界水発生器10と、前記基板1…を前記の超臨界水で洗浄する洗浄器20とを有している。

【0007】前記の超臨界水発生器10は、給水槽11、高圧ポンプ12、熱交換器13及び流量調整弁14を有し、給水槽11中の水2を吸い上げて高圧ポンプ12で水の臨界圧以上、例えば22MPa～30MPaの範囲

内の超臨界圧に加圧し、熱交換器 13 で水の臨界温度以上、例えば 375℃～450℃の範囲内の超臨界温度に加熱して水を超臨界状態にもたらし、生成した超臨界水を流量調整弁 14 で流量を調整しながら洗浄器 20 へ供給する。熱交換器 13 は、水を流通するステンレス鋼製の細管 131 と、この細管 131 中の水を前記の超臨界温度に加熱する加熱器 132 と、細管 131 中の水温を測定するための温度計 133 とを有している。

【0008】前記の洗浄器 20 は、前記の超臨界圧に耐えるステンレス鋼製の耐圧容器からなり、例えば 50 枚～100 枚の前記基板 1…を保持するホルダー 3 を出し入れ自由に収容する洗浄室 21 と、この洗浄室 21 に前記の超臨界水を導入する流量調整弁 14 に連結された導入口 22 と、洗浄室 21 から排出弁 23 を介して流体を排出する排出口 24 と、前記洗浄室 21 内の温度を前記の超臨界温度に保持する加熱保温ヒータ 25 と、洗浄室 21 内の温度を測定する温度計 26、洗浄室 21 内の圧力を測定する圧力計 27 及び安全弁 28 とを有している。この洗浄器 20 は、容器本体 20a と蓋部材 20b とからなり、この容器本体 20a と蓋部材 20b とはパッキング 20c を介して耐圧密封される。

【0009】本装置を用い、以下の手順によって基板 1…に付着した有機物、例えばレジスト膜を洗浄除去することができる。先ずレジスト膜が付着した基板 1…をホルダー 3 にセットする。このホルダー 3 は、基板 1…を棚段式に離間して保持し、その間隙を超臨界水が自由に流通し得るようになっている。この基板 1…が保持されたホルダー 3 を洗浄室 21 に挿填し、蓋部材 20b で洗浄室 21 を耐圧密封する。次に加熱保温ヒータ 25 で洗浄器 20 本体を 200℃～400℃の範囲内の温度に加熱保温し、好ましくは流量調整弁 14 を閉じ、排出口 24 を真空ポンプに接続して洗浄室 21 内を高真空に排気する。この排気は、残存する空気（酸素）による基板要素の酸化を防止するために、必要なら行われる。

【0010】一方、流量調整弁 14 を閉じた状態で給水槽 11 の水 2 を高圧ポンプ 12 で吸い上げ、前記の超臨界圧に加圧して熱交換器 13 に送り、熱交換器 13 で前記の超臨界温度に加熱し、細管 131 内に超臨界水を生成する。次に、流量調整弁 14 を開いて前記の超臨界水を洗浄室 21 に導入し、洗浄室 21 を超臨界水で充填した後排出弁 23 を調節しながら開いて洗浄室 21 内に超臨界水を流通させる。これによって基板 1…上のレジスト膜は洗浄除去される。

【0011】所定時間洗浄を続けた後、流量調整弁 14 を閉じ、排出弁 23 を開いて内圧を下げ、蓋部材 20b を取外してホルダー 3 を取出せば、このホルダー 3 に保持された状態でレジスト膜が洗浄除去された基板 1…が得られる。本方法によれば、洗浄溶媒が水であり、有機溶剤等を使用しないので廃液処理や環境上の問題が解消され、しかもプラズマアッシング法におけるプラズマダ

メージ等の問題も起こらず無機質の基板要素に損傷を与えることがないので、微細な回路パターンを有する基板上のレジスト膜も確実かつ効率的に洗浄除去することができる。

【0012】本発明の方法が適用できる基板は、無機質のものであれば特に限定されないが、一般には基体がシリコン、ガラス、又はセラミクスからなるか、又はその表面に無機物の薄膜が形成されてなるものである。ここで無機物の薄膜とは、集積回路や液晶基板を含む半導体装置に一般に用いられているアルミニウム、金、銀、銅、錫、タングステン等の金属又はそれらの合金、シリコン等の半導体、それらの酸化物、窒化物、又はそれらに不純物をドーピングしたものからなる薄膜等であって、単層又は積層状に形成されたものが含まれる。

【0013】本発明の方法により除去し得る有機物は、特に限定されるものではないが、一般には前記半導体装置の製造過程にあって、前記の基板上に形成され、次工程に移行する前に除去されるべきレジスト膜が含まれる。このレジスト膜は一般にフォトリソ材から形成される。フォトリソ材としては、例えば環化イソプレングム+ビスアジド系、フェノール樹脂+アジド系、塩素化ポリスチレン系、PMMA系、PMIPK系等、各種のものが知られているが、これらの何れのフォトリソ材から形成されたレジスト膜も、本発明の方法により洗浄除去することができる。更に、前記のレジスト膜以外にも基板の表面や裏面に付着した油脂やペースト材等も容易に洗浄除去することができる。

【0014】本発明は、超臨界水がレジスト膜等の有機物を溶解又は分解し、無機質基板を損傷することなくその表面から容易に洗浄除去できることを見いだしたことによってもたらされたものであり、本発明を実施する条件は、洗浄用の水が超臨界状態に保持されていること以外に特に限定されるものではない。しかし必要以上の高温高压は設備上及びエネルギー的に不利となるので、一般には、超臨界状態の圧力を 2 MPa～30 MPa の範囲内、温度を 375℃～450℃の範囲内とすることが好ましい。

【0015】本発明に用いる水は、基板要素保護のため、一般には酸素等の酸化性物質を含まないことが好ましい。このため、必要に応じて純水を用いたり又は不活性ガスでバブリングする等の前処理を行うことが好ましい。また逆に、例えばレジスト膜等の分解を促進するために、基板要素を損傷しない範囲内で、酸素、ハロゲン元素、過酸化物、酸化性物質、又は水の超臨界条件において酸化性物質を生成する物質の何れか 1 種以上を水に含ませることもできる。

【0016】本発明の基板の洗浄装置において、超臨界水発生器と洗浄器とは一体に形成されていてもよいが、別体にされていてもよい。これらの内、少なくとも水が流通する部分の内壁は何れもステンレス鋼又は Cu-N

10

20

30

40

50

i 合金等の耐圧、耐高温水性の素材で形成されていることが好ましく、必要に応じて耐圧、耐熱性金属の表面に耐高温水性金属等を被覆したものをを用いてもよい。

【0017】超臨界水発生器の加圧器としては、例えば圧力2MPa～30MPaの水を、例えば10ml/min～1000ml/minの速度で加熱器に圧送できる高圧ポンプを用いることが好ましい。また、加熱器としては、例えば内径1mmφ～2mmφのステンレス鋼製の蛇管を加熱媒体に浸漬又は接触した形式の熱交換器が好ましいが、流動する超臨界圧の水を超臨界温度に加熱できればよいのであるから特に材質や形状が限定されるものではない。

【0018】洗浄器は、設定された超臨界圧に耐える構造材質の耐圧容器、すなわちオートクレーブであって、洗浄室内の流体を設定された超臨界温度に保持できる温度調節可能な加熱装置を備えたものであることが好ましい。この洗浄器は好ましくは外部電熱装置を備えたタテ型又はヨコ型の円筒状オートクレーブである。洗浄器の容器本体と蓋部材との間に介在するパッキングは耐熱性シリコンゴム、又はアルミニウム、銅、銀、金等からなるOリングであることが好ましい。

【0019】基板を保持して洗浄室内に挿填されるホルダーは、特に限定されるものではないが、例えばステンレス鋼、石英、シリコン、又はシリコンカーバイド製であることが好ましい。基板を保持したホルダーを洗浄室内に挿填した後、通常は真空ポンプを用いて洗浄室内を排気する。これは、残存する空気（酸素）による基板要素の酸化を防止するためであるが、前記のように酸化剤の存在によってレジスト膜等の有機物の分解を促進することが望まれる場合は、省略することができる。また、前記の洗浄方法においては洗浄室に超臨界水を導入するに先立って、洗浄器本体を加熱保温ヒータによって予備加熱したが、予備加熱しなくても洗浄室内に超臨界状態が実現できるのであれば、省略することができる。

【0020】洗浄に要する時間は、基板の状態や処理数、洗浄室の容積、付与した超臨界条件、超臨界水の流速等に依存して変化するので実験により決定されるが、基板上の有機物がレジスト膜の場合、一般には1min～5minの洗浄で十分である。

#### 【0021】

【実施例】基板として下記の3種類のものを用意した。基板①：直径200mmφ、厚さ0.6mmのミラーポリッシュのシリコンウエハであって、その表面に約200Åの酸化膜を形成し、更にこの上にPMMA系ポジ型フォトリソ材料（東京応化工業社製ODUR120）を1μm～2μmの厚さに塗布し、キュア後にパターン露光と現像を行ったもの。

基板②：基板①のウエハを用い、一般的なLSI製造工程に従って回路形成を行った後、除去すべきレジスト膜が残存しているもの。

基板③：ガラス基板上にシリコン薄膜を形成し、この上

に環化イソブレンゴム+ビスアジド系ネガ型フォトリソ材料（東京応化工業社製OMR83）を1μm厚に施し、液晶基板としてのパターン露光と現像を行ったものの。

【0022】装置としては図1を用いて説明したものをを用いた。操作の概要を以下に示す。基板①～③の各50枚をそれぞれ石英製ホルダー3にセットし、このホルダーを洗浄器20の洗浄室21内に挿填し、銀線Oリングのパッキング20cを介して蓋部材20bを固定して密封した。流量調整弁14を閉じ、排出弁23を介して排出口24を真空ポンプに接続し、洗浄室21を真空引きした。また加熱保温ヒータ25を作用して洗浄器20本体を約300℃の温度に加熱し保温状態とした。

【0023】超臨界水発生器10の加熱器132を作用して細管131を400℃に加熱し、高圧ポンプ12を作用し、流量調整弁14で圧力が28MPaになるように調節しながら純水を約100ml/minの流速で細管131に圧入した。流量調整弁14と排出弁23とを調節して、洗浄室21内の水が超臨界圧、超臨界温度を保つ、すなわち約375℃以上で圧力が約22.5MPa以上になるような状態に洗浄室21を5min保持した。その後、流量調整弁14を閉じ、高圧ポンプ12の作動を停止し、排出弁23を開放して洗浄室21内が常圧となるまで排気し、同時に洗浄器20を冷却した。洗浄器20が約150℃まで冷却されたとき蓋部材20bを開き、基板を保持したホルダー3を取出した。

【0024】ホルダー3から基板を抜取り、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて各基板①～③の表面状態を観察した。基板①は、表面の酸化膜が一様かつ平滑で侵食は認められなかった。また酸化膜の面上にレジスト膜の残渣は認められなかった。基板②は、酸化膜や形成された電極、配線等の基板要素に異常が認められず、またその面上にレジスト膜の残渣は認められなかった。基板③は、形成された電極、配線等の基板要素に異常が認められず、またその面上にレジスト膜の残渣は認められなかった。これによって、本発明の方法により、基板要素に損傷を与えることなく、短時間にかつ簡単な操作で基板上のレジスト膜が除去されたことを確認した。

【0025】洗浄終了後、排出口24から排出され凝縮された排水を検査したが、何の臭気も認められず、一般的な水質検査で廃水として問題ないことが確認された。これによって、レジスト膜はほとんどが炭酸ガス、水、窒素等に分解したものと考えられる。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明の基板の洗浄方法は、有機物が付着した基板を超臨界水で洗浄するものであるため、有機溶剤等を使用せず、無機質の基板要素に損傷を与えることなく、確実かつ効率的に基板上の有機物を洗浄除去することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

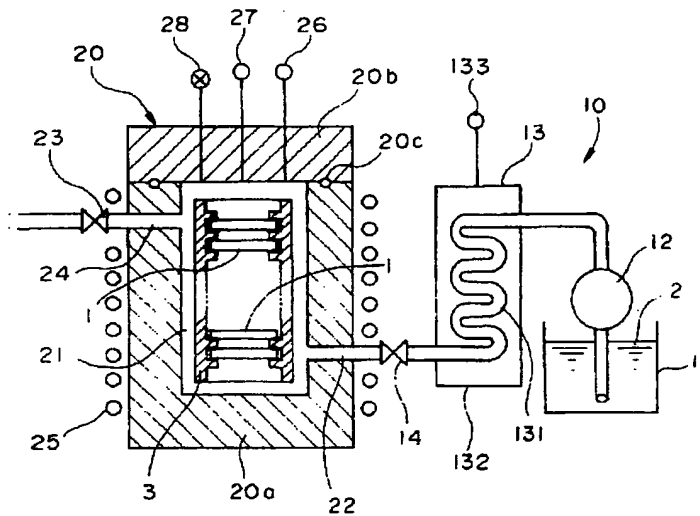
【図1】 本発明の装置の一実施例を示す概略図

【符号の説明】

1：基板  
2：水  
3：ホルダー  
10：超臨界水発生器  
11：給水槽  
12：高圧ポンプ  
13：熱交換器  
131：細管  
132：加熱器  
133：温度計  
14：流量調整弁  
20：洗浄器  
20a：容器本体  
20b：蓋部材  
20c：パッキング  
21：洗浄室  
22：導入口  
23：排出弁  
24：排出口  
25：加熱保温ヒータ  
26：温度計  
27：圧力計  
28：安全弁

20：洗浄器  
20a：容器本体  
20b：蓋部材  
20c：パッキング  
21：洗浄室  
22：導入口  
23：排出弁  
24：排出口  
25：加熱保温ヒータ  
26：温度計  
27：圧力計  
28：安全弁

【図1】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**